



IFU

PATENT
2429-1-029

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

APPLICANTS : Avelino CORMA CANÓS *et al*
SERIAL NO. : 10/750,329 ART UNIT: 1755
FILED : December 31, 2003
FOR : SYNTHESIS OF ITQ-17 IN THE ABSENCE OF FLUORIDE IONS

CERTIFICATE OF MAILING UNDER 37 CFR 1.8

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to the Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on September 29, 2004.

Lois A. Snure
(Name of Depositor)

Lois A. Snure 9/29/04
Signature and Date

PETITION FOR GRANT OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby petitions for grant of priority of the present Application on the basis of the following prior filed foreign Application:

<u>COUNTRY</u>	<u>SERIAL NO.</u>	<u>FILING DATE</u>
SPAIN	200101608	JULY 3, 2001

To perfect Applicant's claim to priority, a certified copy of the above listed prior filed Application is enclosed.

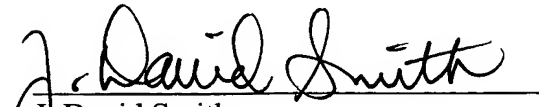


THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT
2429-1-029

Acknowledgment of Applicant's perfection of claim to priority is accordingly requested.

Respectfully submitted,


J David Smith
Attorney for Applicant
Registration No. 39,839

KLAUBER & JACKSON
411 Hackensack Avenue
Hackensack, NJ 07601
(201)487-5800

THIS PAGE BLANK (USPTO)



MINISTERIO
DE INDUSTRIA, TURISMO
Y COMERCIO

BEST AVAILABLE COPY



Oficina Española
de Patentes y Marcas

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

CERTIFICADO OFICIAL

Por la presente certifico que los documentos adjuntos son copia exacta de la solicitud de PATENTE de INVENCION número 200101608, que tiene fecha de presentación en este Organismo el 3 de Julio de 2001.

Madrid, 5 de Julio de 2004

El Director del Departamento de Patentes
e Información Tecnológica.

P.D.

M^a DEL MAR BIARGE MARTÍNEZ

THIS PAGE BLANK (USPTO)



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y
MARCAS

INSTANCIA DE SOLICITUD DE:

P 2000

NUMERO DE SOLICITUD 01608		IMPVIA Registre General	
FECHA Y HORA DE PRESENTACION EN O.E.P.M. Date: -3 JUL. 2001		ENTRADA N.º 9667	
FECHA Y HORA DE PRESENTACION EN LUGAR DISTINTO OEPM 12:59h		(3) LUGAR DE PRESENTACION CODIGO VALENCIA 46	
(4) SOLICITANTES(S)		NOMBRE DNI	
UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS		OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS Dpto. SECRETARIA GENERAL REPROGRAFIA Panamá, 1 Madrid 28014	
(5) DATOS DEL PRIMER SOLICITANTE			
DOMICILIO UNIV. POLITEC. DE VALENCIA-CTT-CAMINO DE VERA s/n			
LOCALIDAD VALENCIA			
PROVINCIA VALENCIA			
PAIS RESIDENCIA ESPAÑA			
NACIONALIDAD ESPAÑOLA			
TELEFONO 96 387 74 09			
CODIGO POSTAL 46022			
CODIGO PAIS ES			
CODIGO NACION ES			
(6) INVENTORES		(8) MODO DE OBTENCION DEL DERECHO	
(7) <input type="checkbox"/> EL SOLICITANTE ES EL INVENTOR <input checked="" type="checkbox"/> EL SOLICITANTE NO EL INVENTOR O UNICO INVENTOR		<input checked="" type="checkbox"/> INVENC. LABORAL <input type="checkbox"/> CONTRATO <input type="checkbox"/> SUCESION	
APELLIDOS		NOMBRE	
CORMA CANOS		AVELINO	
NAVARRO VILLALBA		MARIA TERESA	
REY GARCIA		FERNANDO	
NACIONALIDAD		COD. NACION	
ESPAÑOLA		ES	
ESPAÑOLA		ES	
ESPAÑOLA		ES	
(9) TITULO DE LA INVENCION			
SINTESIS DE ITQ-17 EN AUSENCIA DE IONES FLUORURO			
(10) INVENCION REFERENTE A PROCEDIMIENTO MICROBIOLOGICO SEGUN ART. 25.2 L.P. <input type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO			
(11) EXPOSICIONES OFICIALES			
LUGAR		FECHA	
(12) DECLARACIONES DE PRIORIDAD			
PAIS DE ORIGEN		COD. PAIS	
NUMERO		FECHA	
(13) EL SOLICITANTE SE ACOGE A LA EXENCION DE PAGO DE TASAS PREVISTA EN EL ART. 162 L.P. <input type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO			
(14) REPRESENTANTE		NOMBRE CODIGO	
APELLIDOS		DOMICILIO	
LOCALIDAD		PROVINCIA COD. POSTAL	
(15) RELACION DE DOCUMENTOS QUE SE ACOMPAÑAN		FIRMA DEL FUNCIONARIO	
<input checked="" type="checkbox"/> DESCRIPCION. Nº DE PAGINAS..... <input checked="" type="checkbox"/> REIVINDICACIONES. Nº DE PAGINAS. <input type="checkbox"/> DIBUJOS. Nº DE PAGINAS..... <input checked="" type="checkbox"/> RESUMEN <input type="checkbox"/> DOCUMENTO DE PRIORIDAD <input type="checkbox"/> TRADUCCION DEL DOCUMENTO DE PRIORIDAD		<input type="checkbox"/> DOCUMENTO DE REPRESENTACION <input type="checkbox"/> PRUEBAS <input checked="" type="checkbox"/> JUSTIFICANTE DEL PAGO DE TASAS <input type="checkbox"/> HOJA DE INFORMACIONES COMPLEMENTARIAS <input type="checkbox"/> OTROS	
(16) NOTIFICACION DE PAGO DE LA TASA DE CONCESION		FIRMA DEL SOLICITANTE O REPRESENTANTE	

Se le notifica que esta solicitud se considerará retirada si no procede al pago de la tasa de concesión; para el pago de esta tasa dispone de tres meses a contar desde la publicación del anuncio de la concesión en el BOPI, más los diez días que establece el art. 81 del R.D. 10-10-86.

ILMO. SR. DIRECTOR DE LA OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

UNE A-4 MOD. 31011



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

NUMERO DE SOLICITUD

P200101608

FECHA DE PRESENTACION

HOJA INFORMACIONES COMPLEMENTARIAS

☒ PATENTE DE INVENCION

☐ MODELO DE UTILIDAD

(4) SOLICITANTES	APELLIDOS O RAZON SOCIAL	NOMBRE	DNI
(6) INVENTORES	APELLIDOS	NOMBRE	NAC.
VALENCIA VALENCIA		SUSANA	ES
(11) EXPOSICIONES OFICIALES			
LUGAR:			FECHA:
(12) DECLARACIONES DE PRIORIDAD			
PAIS DE ORIGEN	CODIGO	NUMERO	FECHA



PATENTE

RESUMEN Y GRAFICO

NUMERO DE SOLICITUD

FECHA DE PRESENTACION

RESUMEN (Máx. 150 palabras)

"Síntesis de ITQ-17 en ausencia de iones fluoruro."

En la presente invención, se presenta un material cristalino microporoso, que en estado calcinado tiene una composición equivalente a la ITQ-17, que no contiene fluoruros y que en su forma sintetizada sin calcinar tiene una composición molar en forma de óxidos y en su forma anhidra:

$xX_2O_3 : (1-z)YO_2 : zGeO_2 : r/n RnO$

en la que X es un elemento trivalente tal como Al, B, Fe, In, Ga, Cr, o mezclas de estos, Y es uno ó más elementos tetravalentes distinto/s de germanio, y preferentemente silicio, y R es un compuesto orgánico director de estructura y preferentemente el catión 1-metil-4-Aza,1-azoniabicyclo [2.2.2] octano (DABMe⁺) o el catión 1,4-bis[N-(4-aza,1-azoniabicyclo [2,2,2] octano) metil]benceno (d-DABBz)²⁺.
inio.

GRAFICO



DATOS DE PRIORIDAD

(31) NUMERO

(32) FECHA

(33) PAIS

A1

(12)

PATENTE DE INVENCION

(41)

NUMERO DE SOLICITUD

P 20 010 1608

(22)

FECHA DE PRESENTACION

(71)

SOLICITANTE (S)

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

NACIONALIDAD

ESPAÑOLA

DOMICILIO

UNIV. POLITEC. DE VALENCIA-CTT-CAMINO DE VERA s/n

VALENCIA

46022

VALENCIA

(72)

INVENTOR (ES) CORMA CANOS

NAVARRO VILLALBA

REY GARCIA

MARIA TERESA

FERNANDO

AVELINO

VALENCIA VALENCIA

SUSANA

(73)

TITULAR (ES)

(11)

N.º DE PUBLICACION

(45)

FECHA DE PUBLICACION

(62)

PATENTE DE LA QUE ES
DIVISIONARIA

GRAFICO (SOLO PARA INTERPRETAR RESUMEN)

(51)

Int. Cl.

(54)

TITULO

SINTESIS DE ITQ-17 EN AUSENCIA DE IONES FLUORURO

(57)

RESUMEN

"Síntesis de ITQ-17 en ausencia de iones fluoruro."

En la presente invención, se presenta un material cristalino microporoso denominado ITQ-17 que en su forma sintetizada sin calcinar tiene una composición molar en forma de óxidos y en su forma anhidra:

$xX_2O_3 : (1-z)YO_2 : zZO_2 : r/n RnO$

en la que X es un elemento trivalente tal como Al, B, Fe, In, Ga, Cr, o mezclas de estos, Y es uno ó más elementos tetravalentes distinto/s de germanio, y preferentemente silicio, Z corresponde a germanio, y R es un compuesto orgánico director de estructura y preferentemente el catión 1-metil-4-Aza,1-azoniabíciclo [2.2.2] octano (DABMe+) o el catión 1,4-bis[N-(4-aza,1-azoniabíciclo [2,2,2] octano) metil]benceno (d-DABBz)2+.

5 Título

Síntesis de ITQ-17 en ausencia de iones fluoruro.

Campo de la Técnica

- 10 Esta patente se refiere a un nuevo material cristalino microporoso denominado ITQ-17 que se sintetiza en medio básico y en ausencia de iones de fluoruro.

Antecedentes

- Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos que han
15 encontrado aplicaciones importantes como catalizadores, adsorbentes e intercambiadores iónicos. Muchos de estos materiales zeolíticos tienen estructuras bien definidas que forman canales y cavidades en su interior que al ser de tamaño y forma uniforme permiten la adsorción de determinadas moléculas, mientras que impiden el paso al interior del cristal a otras moléculas
20 de tamaño demasiado grande para difundir a través de los poros. Esta propiedad confiere a estos materiales propiedades de tamiz molecular. Estos tamices moleculares pueden incluir en la red Si y otros elementos del grupo IIIA del sistema periódico todos ellos tetraédricamente coordinados estando los tetraedros unidos por sus vértices a través de oxígenos de la red. La carga
25 negativa generada por los elementos del grupo IIIA tetraédricamente coordinados en posiciones de red está compensada por la presencia en el cristal de cationes como por ejemplo alcalinos o alcalinotérreos. Un tipo de catión puede ser intercambiado total o parcialmente por otro tipo de cationes mediante técnicas de intercambio iónico. Mediante intercambio catiónico es
30 posible variar las propiedades de un silicato dado seleccionando el catión deseado.

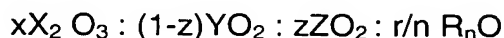
- Muchas zeolitas han sido sintetizadas en presencia de una molécula orgánica que actúa como agente director de estructura. Muy frecuentemente estas moléculas orgánicas que actúan como agentes directores de estructura
35 (ADE) contienen nitrógeno en su composición que pueden dar lugar a cationes orgánicos estables en el medio de reacción.

La movilización de la sílice se puede llevar a cabo en presencia de grupos OH⁻ y medio básico que puede ser introducido por el mismo ADE, como

por ejemplo hidróxido de tetrapropilamonio en el caso de la zeolita ZSM-5. Es también conocido que iones fluoruro pueden también movilizar la sílice para la síntesis de zeolitas, y se ha descrito, por ejemplo, en la patente EP 337479 el uso de HF en H₂O a bajo pH como agente movilizante de la sílice para la síntesis de ZSM-5. Sin embargo, la utilización de iones fluoruro en la síntesis es menos deseado desde un punto de vista industrial, que la utilización de OH⁻, dado que la presencia de iones fluoruro requiere el uso de materiales especiales en los equipos de síntesis, así como un tratamiento específico de las aguas y gases residuales.

Descripción de la invención

En la presente invención, se presenta un material cristalino microporoso denominado ITQ-17 que, tal y como se sintetiza, sin calcinar, y en su forma anhidra tiene la siguiente composición molar en forma de óxidos:



en la que X es un elemento trivalente tal como Al, B, Fe, In, Ga, Cr, o mezclas de estos, Y es uno ó más elementos tetravalentes distinto/s de germanio, y preferentemente silicio, Z corresponde a germanio, y R es un compuesto orgánico director de estructura y preferentemente el catión 1-metil-4-Aza,1-azoniabicyclo [2.2.2] octano (DABMe⁺) o el catión 1,4-bis[N-(4-aza,1-azoniabicyclo [2,2,2] octano) metil]benceno (d-DABBz)²⁺ (Figura 1). El valor de x varía entre 0 y 0.02 y preferentemente entre 0 y 0.01, el valor de z está comprendido entre 0.02 y 0.67 y preferentemente entre 0.04 y 0.5, el valor de r varía entre 0.01 y 0.5 y preferentemente entre 0.01 y 0.25, y n puede ser 1 ó 2. De los valores dados se deduce que este material puede ser obtenido en ausencia de elementos trivalentes añadidos. Además este material en su forma sintetizada, sin calcinar, es diferente al de otras zeolitas sintetizadas y publicadas hasta ahora, y cuyas líneas de difracción más importantes se muestran en la tabla I.

5 En su forma calcinada el material ITQ-17 presenta un difractograma cuyas líneas principales de difracción vienen dadas en la tabla II.

Los patrones de difracción se obtuvieron en un difractómetro Philips PW 1830 con un controlador PW 1710 y empleando la radiación $K\alpha$ del Cu. El difractograma obtenido mediante el método de polvo y utilizando una rendija de divergencia variable se caracteriza por los siguientes valores del ángulo 2θ (grados) e intensidades relativas (I/I_0), siendo I_0 la intensidad del pico más intenso al cual se le asigna un valor de 100. Las intensidades relativas se han expresado en los siguientes términos: d= intensidad débil (entre 0 y 20%); m= intensidad media (entre 20 y 40%); f= intensidad fuerte (entre 40 y 60%) y mf= intensidad muy fuerte (entre 60 y 100%).

TABLA I

Listado de picos de difracción de una muestra característica de ITQ-17 sintetizada en medio básico conteniendo $DABMe^+$ en sus poros.

2θ (grados)	Intensidad (I/I_0)
6.86	d
9.57	mf
13.38	d
13.77	d
15.10	d
15.40	d
16.61	d
16.83	d
19.35	m
19.61	d
20.52	d
20.80	d
21.37	m
21.90	mf
22.97	d
23.87	d

24.88	d
25.51	d
25.84	d
27.06	d
27.83	m
28.55	d
29.17	d
29.57	d
30.49	d
31.31	d
31.99	d
32.44	d
32.67	d
33.68	d
34.41	d
34.75	d
35.16	d
35.77	d
37.64	d
38.48	d
39.28	d

TABLA II

Listado de picos de difracción de una muestra característica de ITQ-17 sintetizada en medio básico y en su forma calcinada.

2 θ (grados)	Intensidad (I/I ₀)
6.89	mf
9.59	mf
11.36	d
13.32	d
13.81	d
15.03	d
15.40	d
16.85	d
19.29	d
19.62	d
20.48	d
20.79	d
21.27	m
21.87	mf
22.96	d
23.82	d
24.44	d
24.80	d
25.76	d
26.82	d
27.87	m
28.51	d
29.07	d
29.57	d
30.29	d
30.40	d
31.15	d
31.93	d

32.59	d
33.44	d
34.48	d
34.97	d
35.70	d
37.36	d
39.08	d

5

La variación en las medidas del ángulo 2θ debido al error instrumental se estima en $\pm 0,05$ grados.

Debe tenerse en cuenta que los datos de difracción listados para estas muestras como líneas sencillas o únicas, pueden deberse en realidad a la superposición de distintos picos de difracción que en ciertas condiciones, tales como diferencias debidas a pequeños cambios cristalográficos, pueden aparecer como líneas resueltas o parcialmente resueltas. Habitualmente estos cambios cristalográficos pueden incluir cambios menores en los parámetros de la celda unidad y/o cambios en la simetría del cristal, sin que se produzca un cambio en la estructura. Estos efectos menores, que incluyen cambios en intensidades relativas; pueden también ser debidos a diferencias en el tipo y cantidad de cationes de compensación, composición de red, tamaño de cristal y forma de los mismos, orientaciones preferentes o al tipo de tratamientos térmicos o hidrotermicos sufridos por el material.

En particular, los pares de valores 2θ -intensidad representados en la tabla I corresponden al patrón de difracción de materiales cuya red está compuesta exclusivamente por óxido de silicio, germanio y la materia orgánica, con una relación Si/Ge = 2.5 y sintetizado usando el hidróxido de 1-metil-4-Aza,1-azoniabicio [2,2,2] octano (DABMeOH) como agente director de estructura. Por otro lado, en la tabla II se presentan los pares de valores 2θ -intensidad de las líneas principales de difracción de la zeolita ITQ-17 calcinada y con una relación molar de Si/Ge=5 y sintetizada usando el hidróxido de 1-metil-4-Aza,1-azoniabicio [2,2,2] octano (DABMeOH) como agente director de estructura.

5 **Ejemplo 2: Preparación del hidroxido de 1,4-bis[N-(4-aza,1-azoniabicyclo [2,2,2] octano) metil]benceno (d-DABBz(OH)₂)**

Una disolución de 8.66g de α,α -dicloro -p-xileno en 45g de cloroformo (CH₃Cl) se adiciona gota a gota y mediante un embudo de adición, sobre una disolución de 12.09g de 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octano en 250g de CH₃Cl. Se deja
10 reaccionar la mezcla durante 24 horas a temperatura ambiente. El sólido formado se lava con acetato de etilo primero y luego con éter etílico y se deja secar. Se obtienen 19,42 g de dicloruro de 1,4-bis[N-(4-aza,1-azoniabicyclo [2,2,2] octano) metil]benceno (d-DABBzCl₂). Finalmente, se ponen en contacto los 19.42g del d-DABBzCl₂, previamente disueltos en 100g de agua, con 90g
15 de una resina de intercambio iónico fuertemente básica (OH) durante 24 horas a temperatura ambiente y con agitación. De esta forma se obtienen finalmente 102g de una disolución de hidróxido de 1,4-bis[N-(4-aza,1-azoniabicyclo [2,2,2] octano) metil]benceno (d-DABBz(OH)₂)

20 **Ejemplo 3:**

6,937 g de tetraetilortosilicato (TEOS) se hidrolizan en 59.5 g de una solución acuosa de hidroxido de 1-metil-4-Aza,1-azoniabicyclo [2.2.2] octano (DABMeOH) ($0.42 \cdot 10^{-3}$ moles de DABMe(OH)/g). A continuación se adicionan 1.743 de GeO₂. Se deja la mezcla agitando y evaporando el etanol, formado en
25 la hidrólisis del TEOS, y 51.1 g de agua. La mezcla resultante se calienta en autoclaves recubiertos internamente de PTFE a 150°C. Tras 12 días de calentamiento se filtra la mezcla y se obtienen 26 g de zeolita ITQ-17 por cada 100 g de gel de síntesis.

El patrón de difracción de rayos X del material ITQ-17 sintetizado coincide con
30 el dado en la tabla I.

Ejemplo 4:

8.679 g de tetraetilortosilicato (TEOS) se hidrolizan en 34.72 g de una solución acuosa de hidroxido de 1-metil-4-Aza,1-azoniabicyclo [2.2.2] octano (DABMeOH) ($0.72 \cdot 10^{-3}$ moles de DABMe(OH)/g). A continuación se adicionan
35 0.871 de GeO₂. Se deja la mezcla agitando y evaporando el etanol, formado en la hidrólisis del TEOS, y 26.0 g de agua. Por último se adicionan 0.075g de zeolita ITQ-17 (Si/Ge=2.5) como siembra. La mezcla resultante se calienta en

- 5 autoclaves recubiertos internamente de PTFE a 150°C. Tras 6 días de calentamiento la mezcla se filtra y el producto obtenido se seca a 100°C durante 12 horas. El sólido final se calcina a 540°C durante 3 horas para eliminar la materia orgánica.

10 El patrón de difracción de rayos X del material ITQ-17 calcinado coincide con el dado en la tabla II.

Ejemplo 5:

- 8.679 g de tetraetilortosilicato (TEOS) se hidrolizan en 21.43 g de una solución acuosa de hidróxido de 1,4-bis[N-(4-aza,1-azoniabencilo [2,2,2] octano) metil]benceno (d-DABBz(OH)₂) ($0.35 \cdot 10^{-3}$ moles de d-DABBz(OH)₂/g). A 15 continuación se adicionan 0.871 de GeO₂. Se deja la mezcla agitando y evaporando el etanol, formado en la hidrólisis del TEOS, y 13.4 g de agua. Por último se adicionan 0.09g de zeolita ITQ-17 (Si/Ge=5) como siembra. La 20 mezcla resultante se calienta en autoclaves recubiertos internamente de PTFE a 150°C. Tras 14 días de calentamiento se filtra la mezcla y se obtienen 35 g de sólido por cada 100 g de gel de síntesis.

El patrón de difracción de rayos X del producto obtenido indica que se trata de zeolita ITQ-17.

5 En esta patente se reivindica un material denominado ITQ-17 que se prepara en ausencia de iones fluoruro. Este material ITQ-17 se prepara a partir de una mezcla de reacción que contiene H_2O , un óxido de un elemento tetravalente Y, preferentemente Si, una fuente de GeO_2 , un agente director de estructura (R) para el que se prefiere el catión 1-metil-4-Aza,1-azoniabicyclo [2,2,2] octano (DABMe⁺) o el catión 1,4-bis[N-(4-aza,1-azoniabicyclo [2,2,2] octano) metil]benceno (d-DABBz)²⁺, y más preferentemente el hidróxido de dichos compuestos (DABMeOH o d-DABBz(OH)₂). Opcionalmente la mezcla de síntesis puede incluir uno o más elementos trivalentes (X). También en la mezcla de reacción se puede añadir, opcionalmente, un óxido o un elemento tetravalente T, distinto de Si y Ge, como por ejemplo Ti, Sn y/o V.

El agente orgánico DABMeOH puede fácilmente prepararse por metilación del 1,4 diazabicyclo [2.2.2] octano (DABCO) con yoduro de metilo, seguido del intercambio del anión yoduro por un anión hidróxido empleando una resina de intercambio.

20 El agente orgánico d-DABBz(OH)₂ puede fácilmente prepararse haciendo reaccionar α,α -dicloro-p-xileno con 1,4 diazabicyclo [2.2.2] octano (DABCO), seguido del intercambio de los aniones cloruros por aniones hidróxido empleando una resina de intercambio.

La composición de la mezcla de reacción está comprendida entre los siguientes rangos de relaciones molares:

	<u>Útil</u>	<u>Preferido</u>
$H_2O / (SiO_2 + GeO_2 + TO_2)$	entre 100 y 0.01	entre 50 y 0.1
$OH^- / (SiO_2 + GeO_2 + TO_2)$	entre 3 y 0.01	entre 1 y 0.03
$R / (SiO_2 + GeO_2 + TO_2)$	entre 3 y 0.01	entre 1 y 0.03
$GeO_2 / (SiO_2 + GeO_2 + TO_2)$	entre 0.67 y 0.02	entre 0.5 y 0.04
$(SiO_2 + GeO_2 + TO_2) / X_2O_3$	entre ∞ y 50	entre ∞ y 100
$TO_2 / (SiO_2 + GeO_2 + TO_2)$	entre 0.15 y 0	entre 0.10 y 0

siendo T uno o varios elementos tetravalentes distintos de germanio y silicio, tales como V, Sn y/o Ti; donde X es uno o varios elementos trivalentes tales como Al, B, Ga, Cr, etc. y R es un agente director de estructura, preferentemente el catión metil-4-aza-1-azoniabicyclo [2,2,2] octano o el catión 1,4-bis[N-(4-aza,1-azoniabicyclo [2,2,2] octano) metil]benceno (d-DABBz)²⁺.

5 La cristalización de la zeolita ITQ-17 en ausencia de fluoruros, se puede llevar a cabo en estático o en agitación, en autoclaves a temperatura comprendida entre 100°C y 200°C, a tiempos suficientes para conseguir la cristalización, por ejemplo entre 24 horas y 30 días. Al finalizar la etapa de cristalización, se separan los cristales de ITQ-17 de las aguas madres, y se
10 recuperan. Debe tenerse en cuenta que los componentes de la mezcla de síntesis pueden provenir de distintas fuentes, y dependiendo de éstas los tiempos y condiciones de cristalización pueden variar.

Con el fin de facilitar la síntesis se pueden añadir semillas de cristalización en cantidades de hasta 10 % en peso de la mezcla de síntesis, al
15 medio de síntesis.

Del material resultante se puede eliminar el componente orgánico por extracción y/o calcinación, resultando un material cuyas líneas principales de difracción vienen dadas en la tabla II.

20 EJEMPLOS

Ejemplo 1: Preparación del hidróxido de metil-4-aza-1-azoniabicyclo [2,2,2] octano (DABMe(OH)).

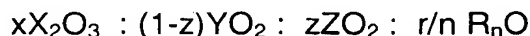
Una disolución de 11.1g de yoduro de metilo en 45g de tetrahidrofurano (THF) se adiciona gota a gota y mediante un embudo de adición, sobre una disolución
25 de 16.8g de 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octano en 250g de THF. Se deja reaccionar la mezcla durante 24 horas a temperatura ambiente. El sólido formado se lava repetidamente con éter etílico y se deja secar. Se obtienen 19,2 g de yoduro de 1-metil-4-Aza,1-azoniabicyclo [2.2.2] octano (DABMeI).

30 Finalmente, se ponen en contacto los 19.2g del DABMeI, previamente disueltos en 100g de agua, con 75.7g de una resina de intercambio iónico fuertemente básica (OH) durante 24 horas a temperatura ambiente y con agitación. De esta forma se obtienen finalmente 110g de una disolución de hidróxido de 1-metil-4-Aza,1-azoniabicyclo [2.2.2] octano (DABMeOH).

5

Reivindicaciones

1. Un material cristalino de síntesis con un diagrama de difracción de rayos X tal y como viene dado en la tabla I, y cuya composición sobre una base anhidra y en término de moles de óxidos al ser sintetizado, y antes de calcinar viene dado por:



- en la que X es un elemento trivalente, Y es uno ó más elementos tetravalentes distinto/s de germanio, Z corresponde a germanio, y R es un compuesto orgánico director de estructura. El valor de x varía entre 0 y 0.02 y preferentemente entre 0 y 0.01, el valor de z está comprendido entre 0.02 y 0.67 y preferentemente entre 0.04 y 0.5, el valor de r varía entre 0.01 y 0.5 y preferentemente entre 0.01 y 0.25 y n puede ser 1 ó 2.

2. El material cristalino de la reivindicación 1, en el que R es el catión 1-metil-4-Aza,1-azoniabicyclo [2.2.2] octano (DABMe⁺).

3. El material cristalino de la reivindicación 1, en el que R es el catión 1,4-bis[N-(4-aza,1-azoniabicyclo [2,2,2] octano) metil]benceno (d-DABBz)²⁺

25

4. El material cristalino según reivindicación 1 en el que Y es uno o más elementos tetravalentes seleccionados entre Si, Sn, Ti, V.

5. El material cristalino según reivindicación 1 en el que Y se refiere a Si.

30

6. El material cristalino según reivindicación 1 en el que X es uno o más elementos trivalentes seleccionados del grupo del B, Al, In, Ga, Fe, Cr.

7. Un material cristalino de síntesis con un diagrama de difracción de rayos X tal y como viene dado en la tabla I, y cuya composición sobre una base anhidra y en término de moles de óxidos al ser sintetizado, y antes de calcinar viene dado por:

35



en la que X es un elemento trivalente, T es uno ó más elementos tetravalentes distinto/s de germanio y/o silicio, tales como Ti, Sn o V y R es un compuesto orgánico director de estructura. El valor de x varía entre 0 y 0.02 y preferentemente entre 0 y 0.01, el valor de t varía entre 0 y 0.15 y preferentemente entre 0 y 0.10, el valor de z está comprendido entre 0.02 y 0.67 y preferentemente entre 0.04 y 0.5, el valor de r varía entre 0.01 y 0.5 y preferentemente entre 0.01 y 0.25 y n puede ser 1 ó 2.

15 8. El material cristalino según reivindicación 7 en el que X es uno o más elementos trivalentes seleccionados del grupo del B, Al, In, Ga, Fe, Cr.

9. El material cristalino según reivindicaciones 1, 2, 4, 5, 6, 7 y 8 cuya composición expresada como relaciones molares en forma de óxidos anhidros es la siguiente:

	<u>útil</u>	<u>Preferido</u>
ROH/(SiO ₂ + GeO ₂ + TO ₂)	entre 0.5 y 0.01	entre 0.25 y 0.01
GeO ₂ / (SiO ₂ + GeO ₂ + TO ₂)	entre 0.67 y 0.02	entre 0.5 y 0.04
(SiO ₂ + GeO ₂ + TO ₂) / X ₂ O ₃	entre ∞ y 50	entre ∞ y 100
TO ₂ / (SiO ₂ + GeO ₂ + TO ₂)	entre 0.15 y 0	entre 0.1 y 0

20 siendo T uno o varios elementos tetravalentes distintos de germanio y silicio, tales como V, Sn y/o Ti; donde X es uno o varios elementos trivalentes tales como B, Al, In, Ga, Fe, Cr.

25 10. Un proceso para sintetizar el material cristalino de la reivindicación 1, que comprende:

- 30 a) Una mezcla capaz de preparar tal material y que comprende fuentes de: óxidos u otras fuentes de uno o varios elementos tetravalentes englobados bajo la denominación Y, entre los que se prefiere los derivados del Si, Ti, V y/o Sn, un óxido u otra fuente del elemento tetravalente Z que se refiere a Ge, una fuente de agente director de estructura (R) entre los que se prefiere el hidróxido de 1-metil-4-Aza-1azonio biciclo [2,2,2] octano (DABMeOH), H₂O, y opcionalmente

- 5 óxidos u otras fuentes de uno o varios elementos trivalentes X, tales como B, Al, In, Ga, Fe, Cr.

La mezcla de síntesis tiene una composición expresada en términos de relaciones molares de óxidos en los siguientes rangos:

	<u>útil</u>	<u>Preferido</u>
$H_2O / (YO_2 + GeO_2)$	entre 100 y 0.01	entre 50 y 0.1
$OH^- / (YO_2 + GeO_2)$	entre 3 y 0.01	entre 1 y 0.03
$R / (YO_2 + GeO_2)$	entre 3 y 0.01	entre 1 y 0.03
$GeO_2 / (YO_2 + GeO_2)$	entre 0.67 y 0.02	entre 0.5 y 0.04
$(YO_2 + GeO_2) / X_2O_3$	entre ∞ y 50	entre ∞ y 100

10

b) Mantener la mezcla de síntesis en condiciones de reacción suficientes incluyendo temperaturas entre 100 y 200° C, hasta que se forme el material cristalino.

c) Recuperación del material cristalino.

15

11. Un proceso para sintetizar el material cristalino de la reivindicación 7, que comprende:

- a) Una mezcla capaz de preparar tal material y que comprende fuentes de: un óxido u otra fuente de silicio, un óxido u otra fuente de Ge, una fuente de agente director de estructura (R) entre los que se prefiere hidróxido de 1-metil-4-Aza-1azonio biciclo [2,2,2] octano (DABMeOH), H_2O , y opcionalmente un
- 20 óxido o una fuente de un elemento trivalente X, así como opcionalmente un óxido o una fuente de un elemento tetravalente T distinto de Si y Ge.

La mezcla de síntesis tiene una composición expresada en términos de

25 relaciones molares de óxidos en los siguientes rangos:

	<u>útil</u>	<u>Preferido</u>
$H_2O / (SiO_2 + GeO_2 + TO_2)$	entre 100 y 0.01	entre 50 y 0.1
$OH^- / (SiO_2 + GeO_2 + TO_2)$	entre 3 y 0.01	entre 1 y 0.03
$R / (SiO_2 + GeO_2 + TO_2)$	entre 3 y 0.01	entre 1 y 0.03
$GeO_2 / (SiO_2 + GeO_2 + TO_2)$	entre 0.67 y 0.02	entre 0.5 y 0.04
$(SiO_2 + GeO_2 + TO_2) / X_2O_3$	entre ∞ y 50	entre ∞ y 100

$\text{TO}_2 / (\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2 + \text{TO}_2)$ entre 0.15 y 0 entre 0.1 y 0

5

siendo T uno o varios elementos tetravalentes distintos de germanio y silicio, tales como V, Sn y/o Ti; y donde X es uno o varios elementos trivalentes tales como B, Al, In, Ga, Fe, Cr.

b) Mantener la mezcla de síntesis en condiciones de reacción suficientes incluyendo temperaturas entre 100 y 200° C, hasta que se forme el material cristalino.

c) Recuperación del material cristalino.

12. El material cristalino según reivindicaciones 1, 3, 4, 5, 6, 7 y 8 cuya composición expresada como relaciones molares en forma de óxidos anhidros es la siguiente:

	<u>útil</u>	<u>Preferido</u>
$\text{R(OH)}_2 / (\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2 + \text{TO}_2)$	entre 0.25 y 0.005	entre 0.125 y 0.005
$\text{GeO}_2 / (\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2 + \text{TO}_2)$	entre 0.67 y 0.02	entre 0.5 y 0.04
$(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2 + \text{TO}_2) / \text{X}_2\text{O}_3$	entre ∞ y 50	entre ∞ y 100
$\text{TO}_2 / (\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2 + \text{TO}_2)$	entre 0.15 y 0	entre 0.1 y 0

siendo T uno o varios elementos tetravalentes distintos de germanio y silicio, tales como V, Sn y/o Ti; donde X es uno o varios elementos trivalentes tales como B, Al, In, Ga, Fe, Cr.

20

13. Un proceso para sintetizar el material cristalino de la reivindicación 1, que comprende:

a) Una mezcla capaz de preparar tal material y que comprende fuentes de: óxidos u otras fuentes de uno o varios elementos tetravalentes englobados bajo la denominación Y, entre los que se prefiere los derivados del Si, Ti, V y/o Sn, un óxido u otra fuente del elemento tetravalente Z que se refiere a Ge, una fuente de agente director de estructura (R) entre los que se prefiere el hidróxido de 1,4-bis[N-(4-aza,1-azoniabicyclo [2,2,2] octano). metil]benceno (d-DABbz(OH)₂), H₂O, y opcionalmente óxidos u otras fuentes de uno o varios elementos trivalentes X, tales como B, Al, In, Ga, Fe, Cr.

30

5

La mezcla de síntesis tiene una composición expresada en términos de relaciones molares de óxidos en los siguientes rangos:

	<u>Útil</u>	<u>Preferido</u>
$H_2O / (YO_2 + GeO_2)$	entre 100 y 0.01	entre 50 y 0.1
$OH^- / (YO_2 + GeO_2)$	entre 3 y 0.01	entre 1 y 0.03
$R / (YO_2 + GeO_2)$	entre 1.5 y 0.005	entre 0.5 y 0.015
$GeO_2 / (YO_2 + GeO_2)$	entre 0.67 y 0.02	entre 0.5 y 0.04
$(YO_2 + GeO_2) / X_2O_3$	entre ∞ y 50	entre ∞ y 100

10

b) Mantener la mezcla de síntesis en condiciones de reacción suficientes incluyendo temperaturas entre 100 y 200° C, hasta que se forme el material cristalino.

c) Recuperación del material cristalino.

15

14. Un proceso para sintetizar el material cristalino de la reivindicación 7, que comprende:

20

a) Una mezcla capaz de preparar tal material y que comprende fuentes de: un óxido u otra fuente de silicio, un óxido u otra fuente de Ge, una fuente de agente director de estructura (R) entre los que se prefiere hidróxido de 1,4-bis[N-(4-aza,1-azoniabicyclo [2,2,2] octano) metil]benceno (d-DABBz(OH)₂), H₂O, y opcionalmente un óxido o una fuente de un elemento trivalente X, así como opcionalmente un óxido o una fuente de un elemento tetravalente T distinto de Si y Ge.

La mezcla de síntesis tiene una composición expresada en términos de relaciones molares de óxidos en los siguientes rangos:

	<u>Útil</u>	<u>Preferido</u>
$H_2O / (SiO_2 + GeO_2 + TO_2)$	entre 100 y 0.01	entre 50 y 0.1
$OH^- / (SiO_2 + GeO_2 + TO_2)$	entre 3 y 0.01	entre 1 y 0.03
$R / (SiO_2 + GeO_2 + TO_2)$	entre 1.5 y 0.005	entre 0.5 y 0.015
$GeO_2 / (SiO_2 + GeO_2 + TO_2)$	entre 0.67 y 0.02	entre 0.5 y 0.04
$(SiO_2 + GeO_2 + TO_2) / X_2O_3$	entre ∞ y 50	entre ∞ y 100
$TO_2 / (SiO_2 + GeO_2 + TO_2)$	entre 0.15 y 0	entre 0.1 y 0

5 siendo T uno o varios elementos tetravalentes distintos de germanio y silicio, tales como V, Sn y/o Ti; y donde X es uno o varios elementos trivalentes tales como B, Al, In, Ga, Fe, Cr.

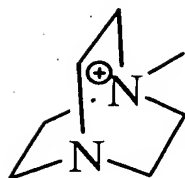
b) Mantener la mezcla de síntesis en condiciones de reacción suficientes incluyendo temperaturas entre 100 y 200° C, hasta que se forme el material
10 cristalino.

c) Recuperación del material cristalino.

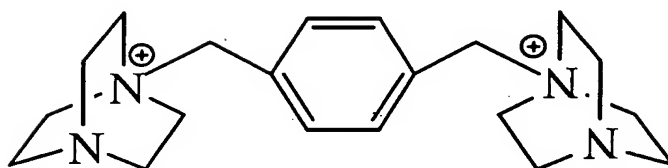
15 15. Tratamiento post síntesis del material según reivindicaciones 1 a 14, por el que se elimina de la estructura el componente orgánico por procedimientos de extracción y/o calcinación.

20 16. Un material según reivindicación 15, y caracterizado porque su diagrama de difracción presenta como líneas más importantes las que se dan en la tabla II.

Figura 1



1-metil-4-Aza,1-azoniabiciclo [2.2.2] octano (DABMe⁺)



1,4-bis[N-(4-aza,1-azoniabiciclo [2,2,2] octano) metil]benceno (d-DABBz)²⁺

THIS PAGE BLANK (USPTO)